

METHOD OF WASTEWATER TREATMENT USING A CHEMICAL PRECIPITATION-MICROFILTRATION-NANOFILTRATION HYBRID SYSTEM

Patent number: JP9504223T

Publication date: 1997-04-28

Inventor:

Applicant:

Classification:

- international: C02F9/00; B01D61/16; C02F1/44; C02F1/52; C02F9/00

- european: B01D61/04; B01D61/16; C02F1/44

Application number: JP19940510729T; 19941005

Priority number(s): WO1994KR00133; 19941005; KR19930020642; 19931006

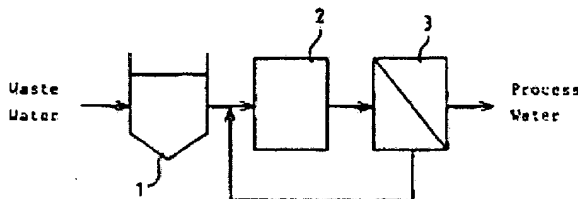
Also published as:

WO9509818 (A1)

Report a data error here

Abstract not available for JP9504223T
 Abstract of correspondent: **WO9509818**

A method of wastewater treatment comprising the steps of passing wastewater through a neutralization and/or chemical precipitation unit (1), passing the effluent from the chemical precipitation unit (1) through a microfiltration unit (2), and passing the effluent from the microfiltration unit (2) through a nanofiltration (3) unit, whereby the constituents to prevent the reuse of wastewater are removed from the concentrated wastewater containing inorganic ions is an effective, economical and simplified zero-discharge system which has the advantages that the flux decrease due to membrane fouling is prevented, the quality of treated water is improved and the washing frequency is increased.



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平9-504223

(43)公表日 平成9年(1997)4月28日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	
C 0 2 F 9/00	5 0 2	9630-4D	C 0 2 F 9/00	5 0 2 E
B 0 1 D 61/16		9538-4D	B 0 1 D 61/16	
C 0 2 F 1/44		9538-4D	C 0 2 F 1/44	K
1/52		9342-4D	1/52	Z
9/00	5 0 2	9630-4D	9/00	5 0 2 P

審査請求 有 予備審査請求 有 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平7-510729
(86)(22)出願日 平成6年(1994)10月5日
(85)翻訳文提出日 平成8年(1996)4月5日
(86)国際出願番号 PCT/KR94/00133
(87)国際公開番号 WO95/09818
(87)国際公開日 平成7年(1995)4月13日
(31)優先権主張番号 1993/20642
(32)優先日 1993年10月6日
(33)優先権主張国 韓国 (KR)
(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M C, NL, PT, SE), JP, KR, US

(71)出願人 ドサンガラス・カンパニー・リミティッド
 大韓民国 ソウル特別市 ヨンドンポーク, ダンサンドン9-13
(72)発明者 イ チュンハク
 大韓民国 ソウル特別市 ソンパーク, チャンシルドン アジアソンスウチョンアパート5-806
(72)発明者 バク ヒョンア
 大韓民国 キョンギド ソンナムシ ブンダンク, ヤタブドン ダブマウル ジンドクアパート505-305
(74)代理人 弁理士 三浦 良和

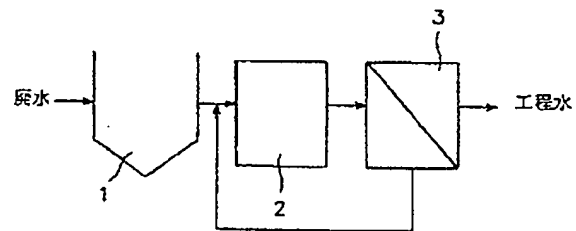
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 化学沈澱-マイクロフィルトレーション-ナノフィルトレーション複合システムによる廃水処理方法

(57)【要約】

廃水を中和装置及び/または化学沈澱処理装置 (1) により通過させ、前記化学沈澱装置 (1) からの流出水をマイクロフィルトレーション装置 (2) により通過させ、前記マイクロフィルトレーション装置 (2) からの流出水をナノフィルトレーション装置 (3) により通過させる工程を含む廃水処理方法で、高濃度に含有されている無機イオンを廃水から除去することを特徴とする廃水処理方法であって、膜の汚染によるフラックス減少を防止し、処理水の水質を向上させ、洗滌周期を増加させる長所がある効率的で、経済的であり単純な無放流システム。

図1



【特許請求の範囲】

1. 廃水を中和装置及び／または化学沈澱処理装置により通過させ、前記化学沈澱装置からの流出水をマイクロフィルトレーション装置により通過させ、前記マイクロフィルトレーション装置からの流出水をナノフィルトレーション装置により通過させる工程を含む廃水処理方法で、高濃度に含有されている無機イオンを廃水から除去することを特徴とする廃水処理方法。

2. ナノフィルトレーション装置として2価イオン除去率が高い高分子膜を含み、作動圧力は5～20気圧であり、膜のモジュールは平板型または螺旋型であることを特徴とする請求項1記載の廃水処理方法。

3. マイクロフィルトレーション装置として、ポアサイズが0.2～50 μ mである高分子膜またはカートリッジフィルターを有することを特徴とする請求項1記載の廃水処理方法。

4. 廃水を中和及び／または化学沈澱させる第1手段と、前記第1手段からの流出水をマイクロフィルトレーションする第2手段と、前記第2手段からの流出水をナノフィルトレーションする第3手段を含むことを特徴とする化学沈澱-マイクロフィルトレーション-ナノフィルトレーション複合システム。

5. 第3手段は2価イオン除去率が高い高分子膜を含み、作動圧力は5～20気圧であり、膜のモジュールは平板型または螺旋型であることを特徴とする請求項4記載の複合システム。

6. 第2手段が、ポアサイズが0.2～50 μ mである高分子膜またはカートリッジフィルターを有することを特徴とする請求項4記載の複合システム。

【発明の詳細な説明】

化学沈澱－マイクロフィルトレーション－ナノフィルトレーション複合システムによる廃水処理方法

発明の背景

発明の分野

本発明は、廃水再利用において妨害となる成分を除去する方法に関するもので、より詳細には、廃水から廃水再利用妨害成分を除去するための化学沈澱、マイクロフィルトレーション及びナノフィルトレーションを用いた複合システムによる廃水処理方法に関する。

関連技術の説明

各種工業分野から放出する廃水、特にガラス産業の廃水は、フッ素と重金属を多量含有している強酸性の廃水で、これを未処理のまま放流する場合、深刻な環境問題が惹起される。ある程度の中和または稀釈処理をして有害成分の残留濃度を低めた後、処理水を放流する場合にも、こうした成分が土壤内に濃縮されるか、または水資源の汚染を増加させて結局は人体に有害な結果をもたらす。従って、廃水放流に対する環境関連法規も厳しくなっている。

しかし、廃水放流に対する環境関連法規が厳しくなっても、放流をしている限り前記した土壤または水質悪化の原因となる。従って、これは環境汚染問題の根本的解決法とはならない。環境汚染を根本的に防止する方法としては、こうした廃水を放流せず、無放流システムによる適切な処理をした後にこの処理水を再利用することである。

特に消石灰により中和及び化学沈澱処理された廃水は通常は大抵、水質基準に合わせるために稀釈された後、放流されて来た。しかし、これは外部に放出される汚染物の総量が減少できる方法だとはいえない。この問題を解決するため、化学沈澱処理された廃水を放流する代わりに、前記処理された廃水を工程水として再利用する方法により汚染物が外部に流出されることを防ぎ、あわせて工業用水の使用量も節減できる技術の開発が必要である。

しかし、化学的沈澱処理を経た後の廃水は無機塩の過飽和度が高いため工程

水として使用する場合に配管とタンクなどに沈積物が累積される。これはまた蒸発残留物が混入するため、この廃水を利用して生産されるべき製品の品質が低下し、製品洗滌水として化学沈澱処理した廃水を使用するには不適合である。従って、こうした廃水を工程水に再利用するために、廃水の再利用妨害成分の濃度を下げる必要がある。

イオン交換法、電気透析法、逆浸透法などの色々の方法が成分の濃度を減少するために使用されてきた。化学沈澱処理した廃水を前記した装置などに導入すると、化学沈澱処理した流入水内の全固形分(TDS)の含量が上がり、水質が低下し、装置に過負荷がかかるので性能が落ちる。従って追加的な装置が必要となり、工程が複雑になると共に費用が上昇する。

ナノフィルトレーションは圧力によって水が膜を通じて通過する間に、膜を通過できない大きい物質を水から分離する技術であり、半径が 10^{-9} m以上である殆どの物質を分離できる。即ち、ナノフィルトレーションは、逆浸透法を改良した、水以外の殆どの物質を濾過できる、低い圧力で高い処理容量をもたせてエネルギー費用と装置費を節減する分離技術である。前記したナノフィルトレーション膜は沈積物生成の原因となる2価イオンなどに対する除去率が他のイオンの除去率に比べてかなり高いので総溶存固形物の濃度が比較的に高い場合にも処理された廃水により過負荷となることはない。従って、ナノフィルトレーションによ

って処理した廃水の水質が大変良くて追加的な処理を要せず、工程が単純となり、効果的であり、処理効率が負荷量の変動に左右されることが少なく安定である。

しかし、従来のナノフィルトレーション膜を利用したイオン除去技術では膜の汚染に起因したフラックスの減少問題が深刻であった。フラックスが低い場合には単位時間当たり処理できる容量が小さくなるので工程の経済性の面で致命的となる。一定量の流入水から最大限多くの量の濾過水を得るために濃縮液をナノフィルトレーション装置内に続けて再循環する場合、フラックス減少問題はより深刻になって工程の実用化の障害となる。

アメリカ特許第4,994,882号とアメリカ特許第4,981,594号にナノフィルトレ

ーションによる無放流システムが記述されている。アメリカ特許第4,994,882号の“複合膜分離システム(Hybrid membrane separation systems)”は、有機溶媒と溶質を分離するための有機溶媒の分離技術として、逆浸透法、ナノフィルトレーション、膜蒸留法(Membrane distillation)、透過蒸発法(Pervaporation)などの工程の中の一つと、溶質の除去工程である透過蒸発法、支持体液膜(Supported liquid membrane)、結合伝達膜(Coupled transport membrane)、膜接触機(Membrane contactor)の中の一つ以上を結合させたものである。

アメリカ特許第4,981,594号の“廃水浄化システム”では冷却塔で発生した廃水を処理するために沈砂池と殺菌法とナノフィルトレーションを結合した。しかし、このシステムではナノフィルトレーション法による濃縮水をそのままモジュール内に再注入したため、膜の汚染によるフラックス減少問題が発生する。このフラックス減少問題を解決するために沈澱物生成抑制剤を添加した。しかし、廃水を無放流システムで沈澱物生成抑制剤を使用すると、これが廃水内に累積されて化学沈澱段階の効率を減少させる致命的な欠点となる。

また、上述した二つのシステムは全て揮発性のある有機溶媒と溶質を分離するためのもので廃水内の再利用妨害成分である過飽和塩及び固形成分を除去する技術ではない。従って、上記二つのシステムでは、濾過水内のイオン濃度を低めて水質を向上させる役割は遂行できず、無放流システムに基づくナノフィルトレーション膜表面での化学沈澱反応に起因したフラックス減少を防止する機能もない。

発明の要約

本発明者は、簡単でありながらも効果的な無放流-再利用システムとして“化学沈澱-マイクロフィルトレーション-ナノフィルトレーション複合システム”を提案する。

本発明の目的は、廃水を工程水として再利用することに妨害となる成分である過飽和塩と固形分を化学的に除去処理して廃水から工程水を生産する工程を画期的に単純化し、良質の工業用水を短時間に得られるようにする廃水無放流-再利用システムを提供するものである。

また他の目的は、沈澱物生成を防止するために沈澱物生成抑制剤を利用するより優れたマイクロフィルトレーションとナノフィルトレーションを結合したシステムを利用して、膜の汚染によるフラックス減少を防止する無放流-再利用システムを提供するものである。

前記した目的を達成するために本発明は、廃水を中和装置及び/または化学沈澱処理装置で通過させ、前記化学沈澱装置から流出水をマイクロフィルトレーション装置で通過させ、前記マイクロフィルトレーション装置からの流出水をナノフィルトレーション装置で通過させる工程を含む廃水処理方法で、廃水再利用を妨害する成分を無機イオンを高濃度で含有する廃水から除去するものである。

また、本発明は廃水を中和及び化学沈澱させる第1手段と、前記第1手段からの流出水をマイクロフィルトレーションする第2手段と、前記第2手段からの流出水をナノフィルトレーションする第3手段を含む化学沈澱-マイクロフィルトレーション-ナノフィルトレーション複合システムである。

本発明のナノフィルトレーション装置は2価イオン除去率が高い高分子膜を含み作動圧力は5~20気圧であり、膜のモジュールは平板型または螺旋型であることが好ましい。

本発明のマイクロフィルトレーション装置は、ポアサイズが0.2~50 μm である高分膜あるいはカートリッジフィルターを含むのが好ましい。

図面の簡単な説明

図1は、本発明による複合システムの概略図である。

図2は、本発明の第1実施例により処理した廃水のフラックスを濃度ファクターを使用して表したグラフである。

図3は、本発明の第2実施例により処理した廃水のフラックスを濃度ファクターを使用して表したグラフである。

発明の詳細な説明

本発明では、マイクロフィルトレーションなしに濃縮水をそのままナノフィルトレーション装置内に再注入する代わりに、マイクロフィルトレーション法を通じ

て中間処理した後、ナノフィルトレーション装置に注入して循環させる。従って、膜の汚染によるフラックス減少を防止し、処理水の水質を向上し、膜の洗滌耐用周期が増加しナノフィルトレーション工程の効率と経済性が改善する。

マイクロフィルトレーションに使用されるカートリッジフィルターあるいは高分子膜のポアサイズは濃縮水の水質によって $0.2\sim 50\mu\text{m}$ である。

ナノフィルトレーション膜の効率向上のため、また濾過水のフラックスが高い値を維持するためのナノフィルトレーション膜の作動圧力は $5\sim 20$ 気圧が望ましく、ナノフィルトレーション膜のモジュールは平板型あるいは螺旋型であることが好ましい。

次の実施例では本発明をより具体的に説明するものであるが、本発明の範囲を限定するものではない。

実施例 1

クリスタルガラスの表面光沢工程中に発生した廃水を消石灰で図1の中和及び化学沈殿装置(1)を通過させ、化学沈殿装置(1)からの流出水を図1のマイクロフィルトレーション装置(2)を通過させた後、続いて前記マイクロフィルトレーション装置(2)からの流出水を図1のナノフィルトレーション装置(3)に注入した。膜表面の流れ速度は $1.9\text{m}/\text{scc}$ であり、作動圧力は10気圧、温度は 30°C であった。ナノフィルトレーション膜のモジュールは平板型を使用した。カートリッジフィルターはポアサイズが $0.45\mu\text{m}$ であるものを使用した。

比較例 1

ナノフィルトレーションを使用しなかったことを除外しては実施例1と同一な方法によって廃水を処理した。

最低の運転条件を選ぶため膜透過圧力を変化させながらフラックスを測定し、濾過水及び濃縮水の水質を分析した。

本発明による実施例1によって処理した流入水と濾過水内のイオンの濃度と除去率を測定した結果を、表1に示す。表1のイオン濃度はイオンクロマトグラフィー(機器名: DIONEX Series 4500i)で測定したもので除去率(%)は、次の式によって計算した。

$$\text{除去率(\%)} = \frac{\text{流入水濃度} - \text{濾過水濃度}}{\text{流入水濃度}} \times 100$$

表 1

イオン濃度及び除去率

	Ca	SO ₄	K	Na
流入水濃度(ppm)	544	2,274	243	266
濾過水濃度(ppm)	5.1	17.5	66.8	62.7
除去率(%)	99.1	99.2	72.5	76.4

図2は、実施例1と比較例1のフラックスを濃度ファクターを利用して表したものである。図2から、比較例1のフラックスは大変急激に減少する反面、本発明による実施例1のフラックスは大変緩漫に減少する。表1に示したように、2価イオンの除去率は97%以上であり、総溶存固形物の除去率は80%以上である。

実施例2

膜表面の流れ速度が0.6m/secであり、ナノフィルトレーション膜のモジュールが螺旋型であることを除外しては実施例1と同一な方法により廃水を処理した。

比較例2

ナノフィルトレーションを使用しないことを除外しては実施例2と同一な方法により廃水を処理した。

図3は、実施例2及び比較例2のフラックスを濃度ファクターを利用して表したものである。同図により比較例2のフラックスは急激に減少する反面、実施例2のフラックスは大変緩漫に減少していることがわかる。

濃縮水の間処理で使用されたカートリッジフィルターあるいはマイクロフィルトレーション膜のポアサイズは濃縮水の水質によって0.2~50 μ mが適当であ

り、濃縮水のフラックスは40リットル/㎡/h以上であり、10気圧、25～30℃の作動条件下で最大の効果を得た。

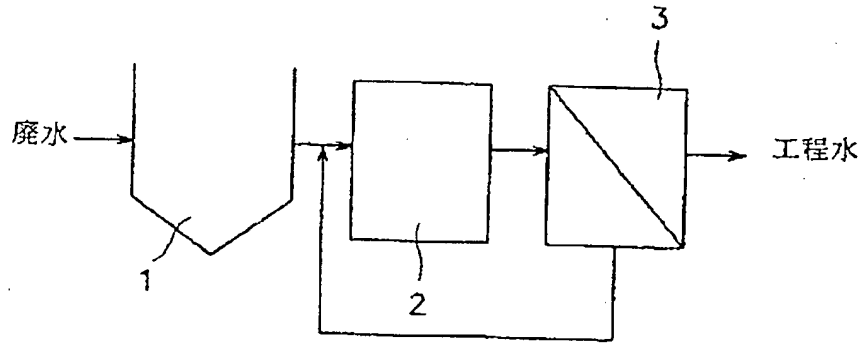
結論的に、一定量の流入水から最大限多くの量の濾過水を得る方式は、前記濃縮水をナノフィルトレーション装置内で再循環させることである。しかし、この濃縮水の再循環方式は膜の汚染を惹起させてフラックスの減少及び水質悪化を招く。従来技術による濃縮水を再循環させる時に発生される膜の汚染に起因したフラックス減少及び水質の悪化を防ぐため、本発明者らは本発明でマイクロフィルトレーションを通じて濃縮水を中間処理した後、濃縮水をナノフィルトレーション装置に再注入する技術を利用した。

本発明は時間別、工程別負荷の変動に関係なく良質の処理水が得られる無放流再循環システムであり、本発明は凝集、沈澱などの段階が不必要なので単純な工程だけで工程水が生産できる。従って、敷地と人力が大変節減され、工程の制御と作動が簡単になる利点がある。

本発明の化学沈澱－マイクロフィルトレーション－ナノフィルトレーション複合システムによる廃水無放流－再利用妨害成分の除去基準はフッ素と重金属を多量含有した高濃度の無機系廃水を中和及び化学的沈澱処理した後、再利用しようとする場合に使用できる。特にガラス産業と電子産業の表面処理工程で発生される廃水を無放流－再利用しようとする場合に効果的である。

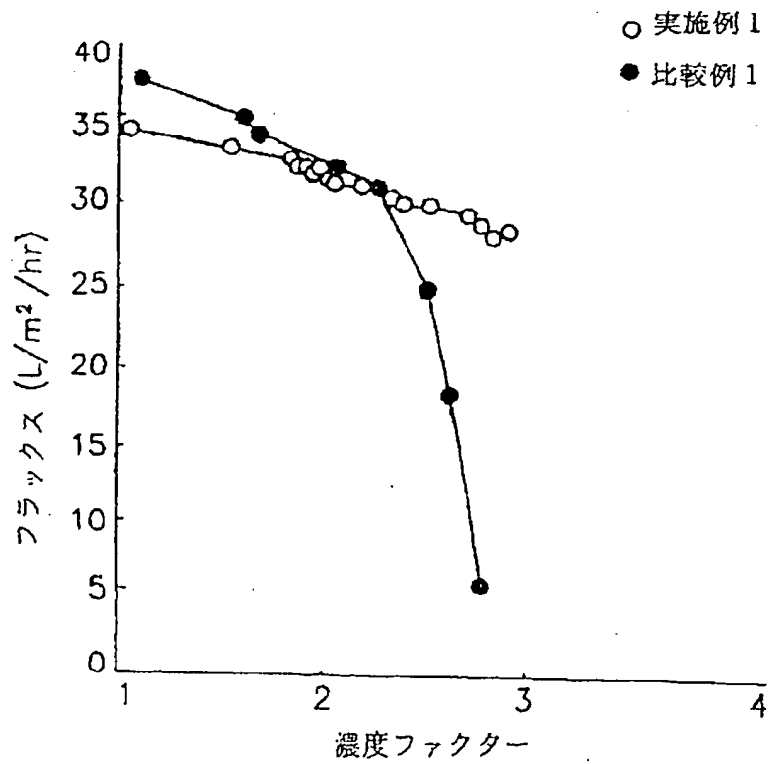
【図1】

図1



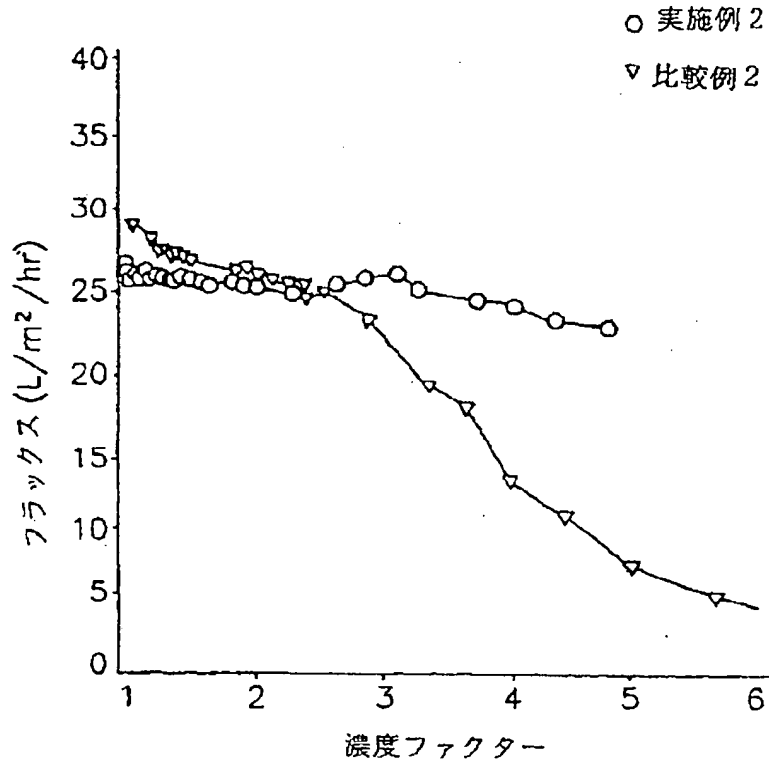
【図2】

図2



【図3】

図3



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR 94/00133

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC ⁶ : C 02 F 1/52, 1/28, 1/66 9/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC ⁶ : C 02 F 1/52, 1/28, 1/66, 9/00; B 01 D 15/00		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
WPI(L)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A, P	Derwent Accession Nr. 94-159 669 [20] Questel Telesystemes (WPI) 27 February 1994 (27.02.94), abstract Derwent Publications Ltd. London & CA, A, 2 094 103 (VS DEPT. ENERGY).	1
A	EP, A, 0 040 827 (HYDRONAUTICS, INCORPORATED) 02 December 1981 (02.12.81), abstract.	1

<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" documents which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reasons (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
14 December 1994 (14.12.94)		11 January 1995 (11.01.95)
Name and mailing address of the ISA/AT AUSTRIAN PATENT OFFICE Kohlmarkt 8-10 A-1014 Vienna Facsimile No. 1/53424/535		Authorized officer Wilflinger e.h. Telephone No. 1/5337058/40

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR 94/00133

In Recherchenbericht angeführtes Patentedokument Patent document cited in search report Document de brevet cité dans le rapport de recherche	Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication	Mitglied(er) der Patentfamilie Patent family member(s) Membre(s) de la famille de brevets	Datum der Veröffentlichung Publication date Date de publication
EP A1 40827	02-12-81	DE CO 3165968	18-10-84
		EP B1 40827	12-09-84
		IL A0 63059	30-11-81
		IL A1 63059	31-07-84
		JP A2 57046384	19-03-82
		US A 4313830	02-02-82

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁶		識別記号	庁内整理番号	F 1		
C 0 2 F	9/00	5 0 3	9630-4D	C 0 2 F	9/00	5 0 3 G
		5 0 4	9630-4D			5 0 4 B
(72)発明者	イ サンホ					
	大韓民国 ソウル特別市		ヨンドンボ-			
	ク. ヨイドドン 37-2		ミソンアパート			
	C-905					